

УДК 535.37+541.65+543.4

Д. В. Кленицкий, Н. Н. Крук

## РОЛЬ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ КИНЕТИКИ ФЕДИНГА ФЛОУРЕСЦЕНЦИИ

*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а,  
220006 Минск, Беларусь  
[m.kruk@belstu.by](mailto:m.kruk@belstu.by)*

Разработка новых доступных способов определения квантовых выходов безызлучательной интеркомбинационной конверсии является весьма актуальной задачей. К настоящему времени предложен ряд методов определения параметров интеркомбинационной конверсии, каждый из которых имеет свои достоинства и ограничения [1]. Одной из возможностей на этом пути, как нам кажется, может стать изучение кинетики затухания флуоресценции при возбуждении растворов световыми импульсами с длительностью, превышающей время жизни триплетного состояния. В работе [2] было показано, что интенсивность флуоресценции растворов красителей испытывает релаксацию и при достаточно больших временах стремится к некоторой постоянной величине. Процесс релаксации получил название фединг (англ. fading – затухание, замирание) флуоресценции. В данной работе изучается влияние триплетного состояния на закон затухания флуоресценции в случае, когда импульс возбуждающего излучения имеет прямоугольную форму и во много раз превосходит длительность изучаемых процессов.

Из системы трех кинетических дифференциальных уравнений первого порядка, описывающих изменение населенностей основного  $S_0$ , первого возбужденного  $S_1$  и триплетного  $T_1$  состояний, пренебрегая процессами переноса энергии между молекулами и учитывая закон сохранения частиц, следует, что населенность  $N_2$  первого возбужденного уровня удовлетворяет неоднородному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами:

$$d^2y/dt^2 + ady/dt + by = c, \quad (1)$$

где  $y = N_2/N_0$  ( $N_0$  – концентрация молекул) удовлетворяет начальным условиям  $y(0) = 0$ ,  $y'(0) = k_{12}$ , а коэффициенты определяются соотношениями:

$$a = k_{12} + k_{21} + k_{21}^d + k_{31} + k_{31}^d + k_{23}^d, \quad (2)$$

$$b = k_{12}(k_{31} + k_{31}^d + k_{23}^d) + (k_{31} + k_{31}^d)(k_{21} + k_{21}^d + k_{23}^d), \quad (3)$$

$$c = k_{12}(k_{31} + k_{31}^d). \quad (4)$$

где  $k_{12}$  – константа скорости фотовозбуждения из  $S_0$  в  $S_1$ ;  $k_{21}$  и  $k_{21}^d$  – константы скорости излучательных (флуоресценция) и безызлучательных переходов  $S_1 \rightarrow S_0$ ;  $k_{31}$  и  $k_{31}^d$  – константы скорости излучательных (фосфоресценция) и безызлучательных переходов  $T_1 \rightarrow S_0$ .

Решение уравнения (1) имеет вид

$$y = C_1 e^{-\alpha_1 t} + C_2 e^{-\alpha_2 t} + y_0, \quad (5)$$

где постоянные интегрирования  $C_1$  и  $C_2$  определяются начальными условиями уравнения;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $y_0$  – зависят от коэффициентов (2) – (4). На рис. 1 показана зависимость населенности первого возбужденного уровня от времени, для различных значений константы скорости  $k_{12}$  фотовозбуждения (параметры указаны на рисунке). Сразу же после включения фотовозбуждения наблюдается резкое нарастание, а затем относительно быстрый спад населенности к постоянному значению.

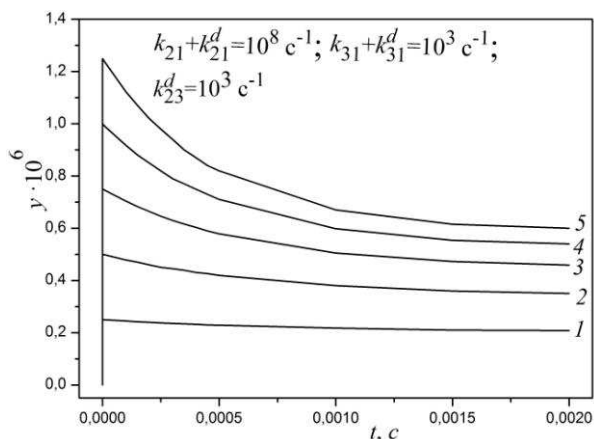


Рис. 1. Зависимость населенности  $S_1$  состояния от времени  
 $1 - k_{12} = 250 \text{ c}^{-1}$ ,  $2 - k_{12} = 500 \text{ c}^{-1}$ ,  $3 - k_{12} = 750 \text{ c}^{-1}$ ,  $4 - k_{12} = 1000 \text{ c}^{-1}$ ,  $5 - k_{12} = 1250 \text{ c}^{-1}$

Стационарные значения населенности определяются по формуле:

$$y_0 = \frac{c}{b} = \frac{k_{12}(k_{31} + k_{31}^d)}{k_{12}(k_{31} + k_{31}^d + k_{23}^d) + (k_{31} + k_{31}^d)(k_{21} + k_{21}^d + k_{23}^d)}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что при достаточно больших значениях плотности потока фотонов возбуждающего излучения (больших значениях величины  $k_{12}$ ) наблюдается насыщение – населенность перестает зависеть от  $k_{12}$ . При этом стационарные значения населенности зависят от константы скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{23}^d$  и параметра  $k_{31} + k_{31}^d$ , который определяет суммарную константу скорости дезактивации триплетного состояния. От этих параметров зависит время жизни триплетного состояния и квантовый выход интеркомбинационной конверсии. Так как интенсивность флуоресценции пропорциональна населенности первого возбужденного состояния, то она также будет определяться этими же параметрами. Поэтому, по нашему мнению, фединг флуоресценции можно использовать для определения данных параметров.

- [1] Крук Н. Н. Методы определения квантового выхода образования триплетного состояния тетрапиррольных молекул / Н. Н. Крук // В кн.: Успехи химии порфиринов. – СПб.: НИИ химии СПбГУ. – 2007. – Т. 5. – С. 236.
- [2] Avarmaa R. Fluorescence detection study of molecular triplet states in chlorophyll and related compounds / R. Avarmaa // Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics. – 1979. – V. 37. – Issue 2. – p. 441.